



MicroPatent® PatSearch Fulltext: Record 1 of 1

Reference: YK

Search scope: US Granted US Applications EP-A EP-B WO JP (bibliographic data only)

Years: 1971-2006

Patent/Publication No.: ((JP08325307))

Order/Download

Family Lookup

Find Similar

Legal Status

[Go to first matching text](#)

JP08325307 A

**PARTICLE, COPOLYMER, TACKY
AGENT COMPOSITION AND TACKY
MATERIAL AND PRODUCTION OF
AQUEOUS DISPERSION AND
PRODUCTION OF TACKY AGENT
COMPOSITION**

MITSUI TOATSU CHEM INC

[no drawing]

Abstract:

PURPOSE: To obtain the tacky agent composition capable of exhibiting excellent adhesive performance under low load even if substrate surface of wrap film of polyethylene, polyvinyl chloride, etc., is kept in dew condensation

state or wet state. **CONSTITUTION:** This tacky agent composition is

obtained by carrying out suspension copolymerization or emulsion copolymerization of an allyl compound expressed by a general formula $R-CH=CH-CH_2-SO_3-M$ (R is hydrogen or $\geq 1C$ monovalent hydrocarbon

group; M is hydrogen or a monovalent metal) with an alkyl acrylate or an alkyl methacrylate in a mixed solvent of an organic solvent with water controlled in balance of hydrophilic property to hydrophobic property. The tacky agent composition exhibits excellent adhesiveness under low load even if substrate surface of wrap film of polyethylene, vinyl chloride, etc., is kept in dew condensation state or wet state and free from soaking of paste into the substrate and exhibits excellent performance.

Inventor(s):

YAEGASHI MAKOTO
FUSEYA YOSHIRO

Application No. 07133513 JP07133513 JP, **Filed** 19950531, **A1 Published** 19961210

Original IPC(1-7): C08F00216

C08F00216 C08F22018 C08F22802 C09J13306 C09J14100

Current IPC-R	invention	version	additional	version
Advanced	C08F22038	20060101		
Core	C08F22000	20060101		

Patents Citing This One (1):

→ WO9823656 A1 19980604 BASF AKTIENGESELLSCHAFT
LAMINATION ADHESIVES



Home



Search



List



First



Prev

Go to



Next



Last

For further information, please contact:

[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325307

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/16	MBG		C 0 8 F 2/16	MBG
	MBP			MBP
220/18	MLY		220/18	MLY
228/02	MNR		228/02	MNR
C 0 9 J 133/06	JDE		C 0 9 J 133/06	JDE
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 19 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-133513

(22) 出願日 平成7年(1995)5月31日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 八重樫 誠

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 布施谷 善郎

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 粒子、共重合体、粘着剤組成物、粘着材、水系分散液の製造方法及び粘着剤組成物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ポリエチレンやポリ塩化ビニル等のラップフィルム等の基材表面が、結露状態又は湿潤状態であっても、低加重負荷で優れた接着性能を発揮する粘着剤組成物を提供すること。

【構成】 一般式「 $R-CH=CH-CH_2-SO_2-M$ 」(Rは、水素、又は、炭素数1以上の1価の炭化水素基、Mは、水素、又は、1価の金属)で表わされるアクリル化合物と、アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルとを、親水性/疎水性バランスを制御した有機溶媒/水・混合溶媒中で、懸濁共重合又はエマルジョン共重合により得られる粘着剤組成物。

【効果】 該粘着剤組成物は、ポリエチレンやポリ塩化ビニル等のラップフィルム等の基材表面が、結露状態又は湿潤状態であっても、低加重負荷で優れた接着力を発揮し、しかも、基材への糊の染み込みがない、優れた性能を発揮する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単量体 (a 1) ; 少なくとも 1 つのスルホン酸基及び又はその金属塩と、少なくとも 1 つの不飽和二重結合を、分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体からなる群から選択された少なくとも 1 種類の単量体、及び、

単量体 (a 2) ; スルホン酸基及びその金属塩を分子内に有さず、少なくとも 1 つの不飽和二重結合を分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体からなる群から選択された少なくとも 1 種類の単量体、を含むモノエチレン性不飽和単量体系 (A) を、

有機溶媒 (s 1) ; 少なくとも 1 つの水酸基を分子内に有する炭化水素及びその誘導体からなる群から選択された少なくとも 1 種の有機溶媒、及び、
水溶媒 (s 2) ; 水、を含む、親水性/疎水性バランスを制御した、実質的に均一に混合した混合溶媒系 (S) の存在下で、乳化重合又は懸濁重合により得られる粒子。

【請求項 2】 単量体 (a 1) ; 少なくとも 1 つのスルホン酸基及び又はその金属塩と、少なくとも 1 つの不飽和二重結合を、分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体からなる群から選択された少なくとも 1 種類の単量体、及び、

単量体 (a 2) ; スルホン酸基及びその金属塩を分子内に有さず、少なくとも 1 つの不飽和二重結合を分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体からなる群から選択された少なくとも 1 種類の単量体、を含むモノエチレン性不飽和単量体系 (A) を、

有機溶媒 (s 1) ; 少なくとも 1 つの水酸基を分子内に有する炭化水素及びその誘導体からなる群から選択された少なくとも 1 種の有機溶媒、及び、
水溶媒 (s 2) ; 水、を含む、親水性/疎水性バランスを制御した、実質的に均一に混合した混合溶媒系 (S) の存在下で、重合して得られる共重合体。

【請求項 3】 単量体 (a 1) が、一般式「 $R-CH=CH-CH_2-SO_3-M$ 」(R は、水素、又は、炭素数 1 以上の 1 価の炭化水素基、M は、水素、又は、1 価の金属) で表される化合物及びその誘導体からなる群から選択された少なくとも 1 種の単量体を含むものである、請求項 1 記載の粒子又は請求項 2 記載の共重合体。

【請求項 4】 単量体 (a 1) が、一般式「 $CH_2=CH-CH_2-SO_3-M$ 」(M は、水素、又は、1 価の金属) で表されるアリルスルホン酸化合物及びその誘導体からなる群から選択された少なくとも 1 種の単量体を含むものである、請求項 1 記載の粒子又は請求項 2 記載の共重合体。

【請求項 5】 単量体 (a 2) が、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルからなる群から選択された少なくとも 1 種の単量体を含むものである、請求項 1 乃至 4 何れか記載の粒子又は共重合体。

【請求項 6】 有機溶媒 (s 1) が、20℃において、水溶媒 (s 2) に対して、少なくとも 5 重量%の比率で、実質的に均一に混合し得るものである、請求項 1 乃至 5 何れか記載の粒子又は共重合体。

【請求項 7】 ガラス転移温度が、約 -40 乃至約 -65℃である、請求項 1 乃至 6 何れか記載の粒子又は共重合体。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 何れか記載の粒子又は共重合体を含むことを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項 9】 トルエン不溶解分が 30 乃至 70%であることを特徴とする請求項 8 記載の粘着剤組成物。

【請求項 10】 請求項 8 又は 9 記載の粘着剤組成物を接着層に含む粘着材。

【請求項 11】 請求項 8 又は 9 記載の粘着剤組成物を接着層に含む湿潤状態表面又は結露状態表面に対して粘着性を発現する粘着材。

【請求項 12】 請求項 8 乃至 9 記載の粘着剤組成物を接着層に含む冷凍食品包装材表面に粘着性を発現する粘着材。

【請求項 13】 単量体 (a 1) ; 少なくとも 1 つのスルホン酸基及び又はその金属塩と、少なくとも 1 つの不飽和二重結合を、分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体からなる群から選択された少なくとも 1 種類の単量体、及び、

単量体 (a 2) ; スルホン酸基及びその金属塩を分子内に有さず、少なくとも 1 つの不飽和二重結合を分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体からなる群から選択された少なくとも 1 種類の単量体、を含むモノエチレン性不飽和単量体系 (A) を、温度約 10℃乃至約 100℃において、

有機溶媒 (s 1) ; 少なくとも 1 つの水酸基を分子内に有する炭化水素及びその誘導体からなる群から選択された少なくとも 1 種の有機溶媒、及び、
水溶媒 (s 2) ; 水、及び、ラジカル重合開始剤を含む、親水性/疎水性バランスを制御した、実質的に均一な混合溶媒系 (S) の中で、乳化重合又は懸濁重合を行ない、それによって共重合体粒子を形成する工程、を含んで構成され、かつ、分散相として水不溶性共重合体粒子を含み、連続相として混合溶媒系 (S) を含む、エマルジョン、ラテックス又はサスペンションの特徴を有する水系分散液の製造方法。

【請求項 14】 単量体 (a 1) ; 少なくとも 1 つのスルホン酸基及び又はその金属塩と、少なくとも 1 つの不飽和二重結合を、分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体からなる群から選択された少なくとも 1 種類の単量体、及び、
単量体 (a 2) ; スルホン酸基及びその金属塩を分子内に有さず、少なくとも 1 つの不飽和二重結合を分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体からなる群から選択された少なくとも 1 種類の単量体、を含むモノエチレン

性不飽和単量体系 (A) を、温度約 10℃乃至約 100℃において、

有機溶媒 (s1) ; 少なくとも 1 つの水酸基を分子内に有する炭化水素及びその誘導体からなる群から選択された少なくとも 1 種の有機溶媒、及び、

水溶媒 (s2) ; 水、及び、ラジカル重合開始剤を含む、親水性/疎水性バランスを制御した、実質的に均一な混合溶媒系 (S) の中で、乳化重合又は懸濁重合を行ない、それによって共重合体粒子を形成する工程、を含んで構成され、かつ、分散相として水不溶性共重合体粒子を含み、連続相として混合溶媒系 (S) を含む、エマルジョン、ラテックス又はサスペンションの特徴を有する水系分散性粘着剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低温で、湿潤又は結露した状態であり、極性又は非極性である被着体 (下地、基質、基材) 表面に、低荷重負荷で、優れた接着性を発現する粒子、共重合体、粘着剤組成物及び粘着材に関する。さらに、本発明は、低温で、湿潤又は結露した状態であり、極性又は非極性である被着体 (下地、基質、基材) 表面に、低荷重負荷で、優れた接着性を発現する水系分散液及び粘着剤組成物の製造方法に関する。

【0002】本発明は、例えば、冷凍庫から室温中に取り出した冷凍食品包装の表面の場合のように、低温で、湿潤又は結露した状態であり、極性 (例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンの場合等) 又は非極性 (例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンの場合等) である被着体 (下地、基質、基材) 表面に、低荷重負荷で、優れた接着性を発現する粒子、共重合体、粘着剤組成物及び粘着材に関する。

【0003】本発明に係る粒子、共重合体、粘着剤組成物及び粘着材は、低温で、湿潤又は結露した状態であり、極性又は非極性である被着体 (下地、基質、基材) 表面に、低い荷重を負荷するだけで、粘着特性 (接着の際の粘着しやすさの指標。小さな圧力負荷・短い時間で、いかに大きな粘着力を得られるかの指標。)、耐剥離特性 (接着後の粘着力の指標。即、粘着面に対して垂直方向の引き離そうとする力に抵抗する結合力の指標。) 及び耐剪断力特性 (接着後の凝集力の指標。即、粘着面に対して平行の引きちぎろうとする力に抵抗する接着後の凝集力の指標。) のバランス良い優れた接着性能を発現する。

【0004】

【従来の技術】今日、ポリエチレン、ポリマー又はコポリマー塩化ビニル、ポリマー又はコポリマー塩化ビニリデン等を主原料としたラップフィルムが、食品の製造、流通、小売り、家庭等の各流通段階で多く使用されている。

【0005】このようなラップフィルムは、特に、冷凍食品、チルド食品、パーシャル冷凍食品、冷蔵 (アイス

クリーム、フローズンヨーグルト、シェーク、シャーベット、ケーキ等)、冷蔵食品、清涼飲料水、乳製品 (牛乳、バター等)、発酵食品 (納豆、漬物、キムチ、チーズ、乳酸菌飲料、ヨーグルト等)、ねり製品 (かまぼこ、竹輪等)、畜肉加工食品、魚介類加工食品、日配食品 (豆腐、しらたき、こんにゃく、餃子、シウマイ等)、レトルトパウチ食品等の低温状態で製造、流通、冷凍・冷蔵保存される食品等の包装・容器にも多く使用されている。

【0006】低温状態に維持される食品の包装や容器の表面にプライスシールや法定表示 (品名・製造者・製造年月日等の表示) シール等を貼付しようとした場合、シールの粘着剤が一般的なものであると、低温、結露状態又は湿潤状態、非極性 (特に、ポリエチレン等のポリオレフィン系のラップフィルムの場合等) であるこのような表面への貼付が困難であるという問題があった。

【0007】このような背景から、低温、結露又は湿潤状態、極性又は非極性である被着体 (下地、基質、基材) 表面に、低い荷重を負荷するだけで、粘着特性 (接着の際の粘着しやすさの指標。小さな圧力負荷・短い時間で、いかに大きな粘着力を得られるかの指標。)、耐剥離特性 (接着後の粘着力の指標。即、粘着面に対して垂直方向の引き離そうとする力に抵抗する結合力の指標。) 及び耐剪断力特性 (接着後の凝集力の指標。即、粘着面に対して平行の引きちぎろうとする力に抵抗する接着後の凝集力の指標。) のバランスが良い優れた接着性能を有する粘着剤が必要とされてきた。

【0008】しかしながら、必ずしもこのような要求性能を十分に満足する粘着剤は上市されてこなかった。従来、結露又は湿潤した面には、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、アクリル酸系ポリマー等親水性高分子の水溶液を配合した水性分散体粘着剤組成物が用いられてきた。

【0009】しかしながら、これらの組成物であっても、粘着性そのものが不充分であったり、結露面への粘着性が不充分であったり、組成物が経時的に分離沈降するなどして貯蔵安定性に欠けるなど、多くの実用上の問題点を残していた。

【0010】(1) 特開昭63-227682号

特開昭63-227682号 (発明者; 岩崎 恵太郎、出願人; 東洋インキ製造 (株)) には、(A); 炭素原子数4乃至12のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステル (例; 2-エチルヘキシルアクリレート等)・60乃至99.8重量部、(B); 重合性不飽和カルボン酸 (例; アクリル酸等)・0.2乃至10重量部、(C); (A) 及び (B) 以外の共重合可能なビニル系モノマー (例; メチルアクリレート等)・0乃至39.8重量部、とをエマルジョン重合して得られるアクリル酸エステル系共重合体・100重量部と、平均分子量180乃至1100のポリエチレングリコール・5乃至

至 45 重量部とを配合して得る、水分の多い被着体に対して接着性の良好な一特に、冷凍食品工業において有用な一粘着剤に関する技術が開示されている。

【0011】しかしながら、結露表面、湿潤表面、低温非極性表面に対する、上記接着剤組成物の接着性については、高加重負荷の場合は、優れた効果認められるが、対照的に、低加重負荷の場合には、効果が不十分であった。また、粘着剤組成物の被着体内部への望ましくない浸透が認められた。

【0012】(2) 特開平 2-138380 号

特開平 2-138380 号 (発明者; 杉山 正、魚住 洋及び宮治 信之、出願人; 日本カーバイド工業 (株)) には、感圧接着性樹脂水性分散液の樹脂 100 重量部に対して、硫酸または硝酸の金属塩またはアンモニウム塩から選択される少なくとも 1 種以上の塩 (例; Na_2SO_4 等) を 1 乃至 5 重量部を含有させることにより得られる、結露表面への接着性に優れた水性粘着剤組成物に関する技術が開示されている。

【0013】ここでは、樹脂の好ましい態様として、例えば、(A); 単独重合体した場合にガラス転移点が -20°C 以下となり得るアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル単量体・50 乃至 99.9 重量%、

(B); 炭素原子数 3 乃至 5 の α , β -不飽和モノ-又はジ-カルボン酸単量体 (例; アクリル酸)・0.1 乃至 5 重量%、(C); (A) (B) と共重合可能であって (A) (B) 以外の単量体 (例; マレイン酸)・0 乃至 50 重量%、の合計 100 重量%からなるアクリル系単量体混合物を水性乳化共重合させたものが挙げられている。

【0014】しかしながら、結露表面、湿潤表面、低温非極性表面に対する、上記接着剤組成物の接着性については、高加重負荷の場合は、優れた効果認められるが、対照的に、低加重負荷の場合には、効果が不十分であった。また、粘着剤組成物の被着体内部への望ましくない浸透が認められた。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温、結露又は湿潤状態、極性又は非極性である被着体 (下地、基質、基材) 表面に、低い荷重を負荷するだけで、粘着特性 (接着の際の粘着しやすさの指標。小さな圧力負荷・短い時間で、いかに大きな粘着力を得られるかの指標。)、耐剥離特性 (接着後の粘着力の指標。即、粘着面に対して垂直方向の引き離そうとする力に抵抗する結合力の指標。) 及び耐剪断力特性 (接着後の凝集力の指標。即、粘着面に対して平行の引きちぎろうとする力に抵抗する接着後の凝集力の指標。) のバランスが良い優れた接着性能を有する粘着剤及びそれを用いた粘着材を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来

技術の問題点に鑑み、低温・結露状態・非極性の不利な条件の表面においても、粘着剤としての本来的性能、すなわち、低い荷重を負荷するだけで、粘着特性 (接着の際の粘着しやすさの指標。小さな圧力負荷・短い時間で、いかに大きな粘着力を得られるかの指標。)、耐剥離特性 (接着後の粘着力の指標。即、粘着面に対して垂直方向の引き離そうとする力に抵抗する結合力の指標。) 及び耐剪断力特性 (接着後の凝集力の指標。即、粘着面に対して平行の引きちぎろうとする力に抵抗する接着後の凝集力の指標。) のバランス良い優れた接着性能を発現すると共に、かつ、貯蔵安定性にも秀でた水性粘着剤組成物を得るべく鋭意研究を行なった結果、例えば、メタリルスルホン酸ナトリウムとアクリル酸アルキルエステル及び又はメタクリル酸アルキルエステルを含む単量体系を、イソプロピルアルコールと水を含む混合溶媒系で乳化共重合することにより得られた水分散型粘着剤組成物は、上記課題を解決しようという知見を見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】粘着剤は、一般的には、糊、粘着 (接着) テープ、粘着ラベルのように、指圧程度の弱い圧力を負荷するだけで、二つの部材を容易に結合したり、表示物を結合したりする製品の製造や用途に用いられる。

【0018】粘着剤の粘着 (接着) 性能は、以下の (1) ~ (3) の三つの要素のバランスよりなる。

(1) 粘着特性 (接着の際の粘着しやすさの指標。小さな圧力負荷・短い時間で、いかに大きな粘着力を得られるかの指標。)

(2) 耐剥離特性 (接着後の粘着力の指標。即、粘着面に対して垂直方向の引き離そうとする力に抵抗する結合力の指標。)

(3) 耐剪断力特性 (接着後の凝集力の指標。即、粘着面に対して平行の引きちぎろうとする力に抵抗する接着後の凝集力の指標。)

【0019】当業者の経験則として、従来技術に関し、一般に、耐剥離特性及び粘着特性に関する性能を改善しようとする、逆に、耐剪断力特性に関する性能の低下を伴う傾向がある。同様に、耐剪断力特性に関する性能の改善を図ると、耐剥離特性及び粘着特性に関する性能の低下を伴う傾向がある。粘着剤の性能は、上記の (1) ~ (3) の三つの特性の要素のバランスよりなる接着性能のみならず、加えて、接着前の貯蔵安定性、接着後の経時的安定性、透明度、色調の安定度等の性能も重要である。

【0020】

【課題を解決するための手段】

1. 本発明完成の基礎となった技術的思想

本発明者等は、ポリエチレン等の非極性被着体への接着性に優れ且つ、低温で結露又は湿潤した表面への低荷重による転着に優れた粘着剤を得るべく鋭意研究を行ったところ、例えば、イソプロピルアルコール及びメタリル

スルホン酸ナトリウムの存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分として、官能基を有するエチレン性不飽和単量体、必要に応じて2個以上のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体並びにその他のモノエチレン性不飽和単量体(以下アクリル系単量体と称す)を共重合してなる水分散型粘着剤組成物が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

【0021】2. 本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる語の概念

(1) 語「高分子」の概念

本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「高分子」なる語の概念には、ポリマー(高分子、巨大分子、重合体)、ホモポリマー及びコポリマー(共重合体)を包含する。コポリマー(共重合体)の配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれでもよい。高分子は、線状、大環状、分岐状、星形、三次元網目状等のいずれの構造でもよい。

【0022】(2) 語「誘導体」の概念

本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「誘導体」なる語の概念には、特定の化合物の水素原子が、他の原子あるいは原子団Rによって置換されたものを包含する。ここでRは、少なくとも1個の炭素原子を含む1価の炭化水素基であり、より具体的には、脂肪族、実質的に芳香族度の低い脂環族、これらを組み合わせた基、又はこれらが水酸基、カルボキシ基、アミノ基、窒素、硫黄、酸素、りんなどで結合されるような2価の残基であってもよく、これらのうち特に、狭義の脂肪族系の構造のものが好ましい。

【0023】Rは、上記のものに、例えば、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリルオキシ基、ハロゲン(F、Cl、Br等)基等が置換した基であってもよい。これらの置換基を適宜選択することにより、本発明に係る共重合体の諸特性(耐熱性、強靱性、分解性、強度特性、伸び特性、可撓性、可塑性、賦形性、透明性、接着性、ガスバリア性、分解性等)を制御することができる。

【0024】(3) 語「粒子」の概念

本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「粒子」なる語の概念には、これらの語が高分子化学において一般的に有する概念を完全に包含するが、必ずしも等価なものではない。本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「粒子」の走査電子顕微鏡的形態の態様に関しては、例えば、ラズベリー状又は金米糖(こんぺいとう、ポルトガル語のconfeito)状の多くの突起を有するような態様、赤血球状の偏平な態様、ラグビーボール状の回転楕円体様の態様、大腸菌状の紡錘形様の態様、内部に1つ以上の空隙(ボイド)を有する様な中空粒子の態様、鈴のように中空粒子の中にさらに非

中空粒子を有するような態様、ロシアの民芸品のマトリョーシカのように中空粒子の内部にさらに中空粒子を1つ以上有するような態様、等をも包含する。本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「粒子」なる語の概念には、例えば、ポリマーエマルジョン、ラテックス、ポリマーサスペンションを構成するマイクロスフィアをも包含する。このように、本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「粒子」なる語は、これらの語が高分子化学において一般的に有する概念と、必ずしも等価なものではないのではあるが、本発明に係るヘテロポリマー系の本質的「態様」について屢々言及するに当たり便宜的に用いるものとする。

【0025】(3) 粘着剤

本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「粘着剤」なる語の概念は、pressure-sensitive adhesive(感圧接着剤、感圧性接着剤)なる語の概念と相互に等価であり、使用温度において粘着性(tack, tackiness)を有し、指圧の程度の弱い圧力($10^2 \sim 10^4$ Pa)で、瞬間的(0.01~1秒)に、被着体に接触させることにより、引き離そうとする力に対して抵抗する一定の結合力を発現する機能を有する接着剤を包含する。

【0026】本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「粘着剤」なる語は、例えば新版高分子辞典(高分子学会編、朝倉書店刊、東京、1988年)・341頁右欄の「粘着剤」の項に記載されている「粘着剤」の概念を包含する。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0027】本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「粘着剤」なる語の概念には、例えば、「MARUZEN高分子大辞典-Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering(Kroschwitz編、三田 達監訳、丸善、東京、1994年)」・246左欄~248頁右欄の「粘着剤とその応用製品」の項に記載されている「粘着剤」の概念をも包含する。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0028】(4) 語「剥離材」の概念

本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「剥離材」なる語の概念は、「release liner」なる語と相互に等価であり、接着層に接着することにより、使用に至るまで外部の物や雰囲気との接触から接着層を保護すると共に、使用直前に作業性良く容易に接着層から剥離することにより、接着層を露出することができる機能を有し、各種製造工程や使用に適した強度を有する資材を意味する。

【0029】剥離材の基本的構成は、一般的に、シート

状支持層の少なくとも片面に、必要に応じて下塗り層（プライマー層）を介して、剥離層が表面に設けられた、多層構造や積層構造である。剥離材に要求される特性は、例えば、剥離層のバリア性（剥離層の剥離剤が隣接する他の層へ浸透移行しない性質、接合する接着剤層の接着剤が剥離層を経て隣接する他の層へ浸透移行しない性質）、剥離層の密着性（剥離層が容易に剥離材支持体から脱落しない性質）、耐熱性、耐熱収縮性等が挙げられる。

【0030】剥離材の支持層の具体例としては、例えば、高分子等のフィルム基材、高分子等のテープ基材、アルミニウム等の金属箔基材、紙基材等を挙げられる。紙基材の具体例としては、例えば、秤量30～300 g/m²、厚さ30～400 μmのクラフト紙、上質紙、白板紙等が挙げられる。

【0031】高分子フィルム基材の具体例としては、例えば、厚さ3～200 μmのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、メチルペンテン共重合体等のポリオレフィン系高分子、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系高分子、ポリ-ハロゲン化ビニル、ポリ-ハロゲン化ビニリデン、ハロゲン化ビニル/ハロゲン化ビニリデン共重合体、ポリテトラ-ハロゲン化エチレン等のハロゲン化（例えば、塩化、ふっ化等）高分子系、6-ナイロンや6, 6-ナイロン等のポリアミド系高分子、ビスフェノールA型のポリカーボネート等、のフィルム等が挙げられる。

【0032】金属箔基材の具体例としては、例えば、厚さ3～200 μmの銅箔、アルミニウム箔、錫箔等が挙げられる。剥離材の剥離層は、一般的に、不活性で、低極性で、表面エネルギーが低く、接触角が小さい特性を有する。剥離材の剥離層の具体例としては、不活性、低極性、低表面エネルギー、低接触角の特性を有する、例えば、シリコン化合物、PTFE等のハロゲン化高分子類、ワックス類等の層が挙げられる。

【0033】(5) 語「粘着材」の概念

本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「粘着材」なる語の概念は、「pressure-sensitive adhesive product (s)」なる語と相互に等価であり、「片面粘着材」と「両面粘着材」の概念を包含する。

【0034】本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「片面粘着材」なる語の概念には、粘着剤層と支持体層を必須構成要素として有し、前記支持体層は一方の面のみに粘着剤層が設けられ、必要に応じて、粘着剤層及び支持体層の間に下塗り（primer）層を、支持体層の粘着剤層が設けられていない他方の面に剥離剤層（背面処理剤層）を、粘着剤層表面に剥離材を接合して、それぞれ設けた多層構造体又は積層構造体を包含する。

【0035】本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「両面粘着材」なる語の概念には、粘着剤層と支持体層を必須構成要素として有し、前記支持体層は両面に粘着剤層が設けられ、必要に応じて、粘着剤層及び支持体層の間に下塗り（primer）層を、粘着剤層表面に剥離材を接合して、それぞれ設けた多層構造体又は積層構造体を包含する。

【0036】粘着材の支持体層に供する支持体の具体例としては、例えば、高分子等のフィルム基材、高分子等の発泡体基材、高分子等のテキスタイル基材、高分子等のテープ基材、アルミニウム等の金属箔基材、紙基材等を挙げられる。紙基材の具体例としては、例えば、秤量30～300 g/m²、厚さ30～400 μmのクラフト紙、上質紙、白板紙、アート紙、コート紙、感熱紙等が挙げられる。

【0037】高分子フィルム基材の具体例としては、例えば、厚さ3～200 μmのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、メチルペンテン共重合体等のポリオレフィン系高分子、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系高分子、ポリ-ハロゲン化ビニル、ポリ-ハロゲン化ビニリデン、ハロゲン化ビニル/ハロゲン化ビニリデン共重合体、ポリテトラ-ハロゲン化エチレン等のハロゲン化（例えば、塩化、ふっ化等）高分子系、6-ナイロンや6, 6-ナイロン等のポリアミド系高分子、ビスフェノールA型のポリカーボネート等、のフィルム又はこれらを組み合わせた積層フィルム等が挙げられる。

【0038】高分子フィルム基材の他の具体例としては、例えば、厚さ3～200 μmのセルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、セルロイド、ビスコースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュブラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ベンベルグ等のセルロース誘導体のフィルム又はこれらを組み合わせた積層フィルム等が挙げられる。

【0039】高分子発泡体基材の具体例としては、例えば、厚さ100 μm～10 mmのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリウレタン、アクリロニトリル等の発泡体が挙げられる。

【0040】高分子テキスタイル基材の具体例としては、例えば、厚さ100 μm～10 mmのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、メチルペンテン共重合体等のポリオレフィン系高分子、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系高分子、ポリ-ハロゲン化ビニル、ポリ-ハロゲン化ビニリデン、ハロゲン化ビニル/ハロゲン化ビニリデン共重合体、ポリテトラ-ハロゲン化エチレン等のハロゲン化（例えば、塩化、ふっ化等）高分子、6-ナイロンや6, 6-ナイロン等のポリ

アミド系高分子、アクリロニトリル等のテキスタイルが挙げられる。

【0041】金属箔基材の具体例としては、例えば、厚さ3～200μmの銅箔、アルミニウム箔、錫箔等が挙げられる。粘着材の剥離剤（背面処理剤）層は、一般的に、不活性で、低極性で、表面エネルギーが低く、接触角が小さい特性を有する。粘着材の剥離剤層（背面処理剤）の具体例としては、不活性、低極性、低表面エネルギー、低接触角の特性を有する、例えば、シリコン化合物、PTFE等の前記例示のハロゲン化高分子類、ワックス類等の層が挙げられる。

【0042】粘着材の具体例としては、少なくとも1面の粘着面を有する、粘着紙、粘着フィルム、粘着シート、粘着テープ、粘着ラベル、粘着シール、粘着ステッカー、粘着ワッペン、粘着フック、粘着ハンガー、絨毯固定粘着テープ、耐震家具什器固定粘着テープ、医療用粘着テープ、塗装用粘着テープ、マスキング粘着テープ、電子工業用粘着テープ、マーキング粘着テープ／フィルム、等が挙げられる。

【0043】(6) 語「発泡体」の概念

本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「発泡体」なる語の概念には、樹脂の内部に多くの空隙（気泡、ボイド、マイクロボイド、キャビティー等を含む）が存在する、見かけ密度の小さい、樹脂の連続相中に、空隙相（空隙は連続のものも、独立のものも含む）が混在した、二相構造又は多相構造を有する樹脂構造体を包含し、例えば、細胞構造を有する高分子、発泡高分子、膨張高分子、高分子発泡体、高分子フォーム等の構造体と認識されるもの一般をも包含し、軟質のものも硬質のものも包含する。

【0044】本発明の分解性高分子組成物を含む発泡体は、公知・公用の方法により製造することができる。例えば、「MARUZEN高分子大辞典-Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Kroschwitz編、三田 達監訳、丸善、東京、1994年)」・811～815頁に記載されている発泡剤や発泡技術を好適に用いることができる。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0045】(7) 語「テキスタイル」の概念

本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「テキスタイル」なる語の概念には、織布、編物、不織布、紐や縄を含む組物、綿状ハイパルクスフ、スライバー、多孔質スポンジ、フェルト、紙、網等の繊維構造体と認識されるもの一般を包含する。一般的には、テキスタイルは、糸を適当な加工法により加工したものである。

【0046】(8) 語「糸」の概念

本出願の明細書において用いる「糸」なる語の概念は、

繊維便覧・加工編（繊維学会編、丸善、東京、1969年）・393～421頁に記載されている「原糸」の概念をも包含し、例えば、モノフィラメント、マルチフィラメント、ステープルファイバー（スフ）、トウ、ハイパルクスフ、ハイパルクトウ、紡績糸、混紡糸、加工糸、仮撚糸、異形断面糸、中空糸、コンジュゲート糸、POY（部分配向糸）、DTY（延伸加工糸）、POY-DTY、スライバー等をも包含する。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0047】(9) 「連続的な乳化重合又は懸濁重合」、「多段階継続的重合」又は「継続的重合」の概念

本出願の明細書において用いる「連続的な乳化重合又は懸濁重合」、「多段階継続的重合」又は「継続的重合」なる記載の概念は、水系連続相（水系媒体）において予備生成した粒子、すなわち、種（seed）ポリマー粒子を、1又は2以上の引き続く工程に、単量体と共に適用して重合することにより、種ポリマーの上に、1又は2以上のポリマーを堆積させる（depositさせる）ことにより、1又は2以上のポリマー層を積層させ、かつ、粒子直径を増加させていく、乳化重合又は懸濁重合の技術を包含する。ここで、「単量体」なる語の概念には、1又は2以上の種類の単量体を包含し、「ポリマー」なる語の概念には、ホモポリマー及びコポリマーを包含する。コポリマー（共重合体）の配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれでもよい。

【0048】(10) 「単一態様性（unimodal）継続的重合ヘテロポリマー」の概念

多段階継続的重合においては、ある段階から引き続く、すぐ次の段階で、界面活性剤を全く追加添加しなければ、反応系において実質的にミセルが生成しないので、その段階の反応系に存在するモノマーは全て、すぐ前の段階の反応系から得られた粒子上に取り込まれ、かつ物理的及び又は化学的に緊密に結合する。

【0049】このような反応様式を、粒子製造のプロセスにおいて、一貫して採用すると、実際の結果はともかく、原理的には、1種類のみのコア／シェル構造又はポリマー堆積構造を有する粒子を得ることができるはずである。

【0050】このような粒子を、「単一態様性（unimodal）」継続的重合ヘテロポリマーと称する。前記単一態様性継続的重合ヘテロポリマーについては、例えば、特公平3-9124号（Kowalskiら）・10欄31行～11欄8行において、さらに詳細に説明されている。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0051】(12) 多態様性（polymodal）継続

的重合ヘテロポリマー

一方、ある段階から引き続く、すぐ次の段階で、ミセルを形成し得る量の、すなわち、CMC（臨界ミセル形成濃度）以上の量の、界面活性剤を追加添加すると、その段階の反応系に存在するモノマーについては、一部分のモノマーは、すぐ前の段階の反応系から得られた粒子上に取り込まれ、かつ物理的及び又は化学的に緊密に結合し、残りの部分のモノマーは、すぐ前の段階の反応系から得られた粒子上に取り込まれず、付加的ミセルに取り込まれて、付加的粒子を生成する。

【0052】このような反応様式を、粒子製造のプロセスにおいて採用する場合、実際の結果はともかく、原理的には、多種多様なコア/シェル構造又はポリマー堆積構造を有する粒子を得ることができるはずである。このような粒子を、「多態様性 (polymodal)」—例えば、「二元態様性」、「三元態様性」または「多元態様性 (multimodal)」—継続的重合ヘテロポリマーと称する。前記多態様性継続的重合ヘテロポリマーについては、例えば、特公平3-9124号 (Kowalski)・10欄31行～11欄8行において、さらに詳細に説明されている。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0053】意図する「単一態様性」又は「多態様性」を有する粒子の生成を実現するためには、界面活性剤の種類・濃度・添加様式・添加の時期と期間等、及び、界面活性剤とモノマーとの相対比率等、を適宜設定すればよい。

【0054】(4) 本発明に係る粒子の多態様性
本発明に係る粒子は、単一態様性であっても、多態様性であってもよい。多態様性の場合には、一般的には、二元態様性が好ましい。多態様性の場合には、一般的には、主たる態様が約60%乃至約90%を構成していることが好ましく、約75%乃至約85%を構成していることがより好ましい。

【0055】(5) 種ポリマー

本出願の明細書において用いる「種 (seed) ポリマー」なる語の概念は、予備的に生成したポリマー粒子であり、重合における第1段階の生成ポリマー粒子、又は、継続的重合の最終段階を除く任意の段階の生成ポリマー粒子であってもよい。したがって、1又は2以上の継続的段階によって、その後シェルの備えることを意図したポリマー粒子は、それ自体、種ポリマー粒子上にシェル形成ポリマーを堆積させる次の段階において、その段階のための種ポリマーと称する。したがって、種ポリマー又はコアは、単一段階又は継続的重合の工程において製造することができる。

【0056】(6) エマルジョン型接着剤組成物の接着層形成メカニズム

エマルジョン型塗料の接着剤組成物の接着層形成（フィルム形成、被膜形成、造膜）メカニズムについては、エマルジョン中に存在する粒子が下地上で相互に接触し、粒子間の熱的融着を発現して、初めて均一な接着層が形成され则认为されている。エマルジョン型接着剤組成物の接着層形成メカニズムの理論においては、T_gの重要性に加えて、MFTが重要である。

【0057】(7) MFT（最低被膜形成温度）

MFTは、接着剤組成物が被着物上に展開される際の、組成物に含まれる粒子の最低被膜形成温度である。MFTは、レジン・レビュー (Resin Review) 16巻・2号 (1966年) に記載された改変法により簡便に評価することができる。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。この評価法の原理は、温度勾配棒 (temperature gradient bar) 上に粒子が分散している組成物を薄く塗布し、薄膜を形成し始める温度を、極めて簡便かつ迅速に評価するというものである。

【0058】薄膜を形成し始める温度は、例えば、被膜形成していない不透明な粒子分散組成物が連続的に存在する温度ゾーンと、被膜形成した透明なフィルムが連続的に存在する温度ゾーンの境界を肉眼により光学的に確認することができる。また、薄膜を形成し始める温度は、スパチュラーを用いて、掻き落とすことができる被膜形成していない粒子分散組成物が連続的に存在する温度ゾーンと、掻き落とすことができない被膜形成したフィルムが連続的に存在する温度ゾーンの境界を、物理的に確認することもできる。

【0059】MFTは、粒子を構成するポリマーのT_gの影響を受けるばかりでなく、添加剤（造膜補助剤、可塑剤、親水性乳化剤、増粘剤、合着剤等）、水、有機溶剤等による可塑効果等により影響を受け得る。

【0060】本発明に係る共重合体の重合反応に供する単量体について、以下に、詳細に説明する。

【単量体 (a1)】

(1) 単量体 (a1)

単量体 (a1) は、少なくとも1つのスルホン酸基及び又はその金属塩と、少なくとも1つの不飽和二重結合を分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体からなる群から選択された、1種又は2種以上の単量体である。

【0061】(2) 単量体 (a1) の具体例

単量体 (a1) の具体例としては、例えば、アリルスルホン酸ナトリウムやメタリルスルホン酸ナトリウム等の炭素原子数3以上のモノエチレン性不飽和単量体が挙げられ、これら化合物は単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0062】(3) 単量体 (a1) の使用量

単量体 (a1) の使用量は、後述する単量体 (a1) 100重量部に対して、0.1乃至10.0重量部が好ま

しく、0.5乃至5.0重量部がより好ましい。0.01重量部未満では、結露表面への接着性能が低下する傾向がみられ、10.0重量部を超えると非極性表面への接着性能が低下する傾向がみられる。

【0063】[単量体(a2)]

(1) 単量体(a2)

単量体(a2)は、スルホン酸基及びその金属塩を分子内に有さず、少なくとも1つの不飽和二重結合を分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体からなる群から選択された、1種又は2種以上の単量体である。

【0064】(2) 単量体(a2)の具体例

i) アクリル酸誘導体及びメタクリル酸誘導体

単量体(a2)の具体例としては、例えば、メチルー、エチルー、n-プロピルー、イソプロピルー、n-ブチルー、イソブチルー、sec-ブチルー、tert-ブチルー、n-アミルー、イソアミルー、n-ヘキシルー、シクロヘキシルー、ヘプチルー、2-エチルヘキシルー、オクチルー、2-エチルオクチルー、デシルー、ドデシルー、オクタデシルー、ラウリルー、ステアリルー、シクロヘキシルー、ヒドロキシエチルー、2-ヒドロキシプロピルー、3-ヒドロキシプロピルー、2-ヒドロキシブチルー、3-ヒドロキシブチルー、4-ヒドロキシブチルー、ポリエチレングリコールモノー、1,4-ブタンジオールモノー、ジメチルアミノー等のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを含む脂肪族系(アルキル系)アクリル酸誘導体又は脂肪族系(アルキル系)メタクリル酸誘導体、ベンジルー、フェニルー等のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを含む芳香族系アクリル酸誘導体又は芳香族系メタクリル酸誘導体、等が挙げられ、これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0065】ii) カルボキシル基を有する単量体

単量体(a2)の他の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸等の少なくとも1つのカルボキシル基及び少なくとも1つの不飽和二重結合を分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。また、これらカルボキシル基を有する単量体のエステル等の誘導体も、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0066】iii) グリシジル基又はエポキシ基を有する単量体

単量体(a2)の他の具体例としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、β-メチルグリシジルアクリレート、β-メチルグリシジルメタクリレート、N-グリシジルアクリル酸アミド、アリルグリシジルエーテル、ビニルスルホン酸グリシジル、グリシジルシンナメート、ビニルシクロヘキセンモノエポサイド等の少なくとも1つのエポキシ基又はエポ

キシ基及び少なくとも1つの不飽和二重結合を分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0067】iv) アミド系単量体

単量体(a2)の他の具体例としては、例えば、ビニルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド等のアミド類等が挙げられ、これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0068】v) 2個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体

単量体(a2)の他の具体例としては、例えば、ブタジエン、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジアクリレート、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の、少なくとも2つの不飽和二重結合を分子内に有するモノエチレン性不飽和単量体が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0069】vi) 芳香族系単量体

単量体(a2)の他の具体例としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0070】vii) ハロゲン系単量体等

単量体(a2)の他の具体例としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ふっ化ビニル、モノクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロブレン等のハロゲン化モノエチレン性不飽和単量体が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0071】単量体(a2)の他の具体例としては、例えば、アクリロニトリルやメタアクリロニトリル等のニトリル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、炭素数4乃至20のα-オレフィン等のα-オレフィン類、ラウリルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類、ビニルピロリドン、4-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル類、などを包含するエチレン系不飽和単量体が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0072】(3) 単量体(a2)の使用量

単量体(a2)の使用量は、単量体(a1)及び単量体(a2)を含むモノエチレン性不飽和単量体系(A)を共重合して生成する重合体のガラス転移温度(以下、本出願の明細書において「Tg」という。)がー40乃至

-65℃となるように設定することが好ましい。このT_gが、-40℃以上の場合、低温時における接着力が低下する傾向がみられる。このT_gが、-65℃未満の場合は、凝集力が低下する傾向がみられる。

【0073】本発明に係る共重合体の重合反応系について、以下に、詳細に説明する。

【有機溶媒(s1)】

(1) ヒドロキシル化合物の具体例

有機溶媒(s1)は、少なくとも1つの水酸基(ヒドロキシル基)を分子内に有する炭化水素及びその誘導体からなる群から選択された少なくとも1種の有機溶媒(以下、本出願の明細書において「ヒドロキシル化合物」という。)であって、水溶媒(s2)と実質的に均一に混合し、混合溶媒系(S)の親水性/疎水性バランスを制御できるものであれば、特に制限されない。

【0074】本発明で用いられるヒドロキシル化合物の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第三ブチルアルコール、第二アミルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート等が挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0075】(2) ヒドロキシル化合物の使用量

本発明で用いられるヒドロキシル化合物は、20℃の蒸留水に5.0重量%以上で実質的に均一に混合するものが好ましく、20℃の蒸留水と任意の割合で実質的に均一に混合するものがより好ましい。

【0076】水/ヒドロキシル化合物混合均一溶媒におけるヒドロキシル化合物の重量分率については、5重量%未満の場合、エマルジョン粒子を形成する高分子の分子量が低下し、それに伴い凝集力が低下する傾向がみられる。水/ヒドロキシル化合物混合均一溶媒におけるヒドロキシル化合物の量は、この混合均一溶媒に分散せしめるアクリル系単量体100重量部に対して、0.01乃至5.0重量部となるようにすることが好ましく、0.5乃至3.0重量部となるようにすることがより好ましい。0.01重量部未満では、結露表面への接着性が低下する傾向がみられ、5.0重量部を超えると、凝集力が低下したり、被着体内部へのシミ込み(浸透)生じやすい傾向がみられる。

【0077】【重合法】本発明に係る共重合体の調製法は、特に制限されるものではない。

【0078】本発明に係る共重合体は、例えば、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法を包含するラジカル重合法により好適に調製することができる。本発明に係る共重合体の調製法には、一般的には、特殊な方法を必要せず、公知・公用の重合法を採用することも

できる。

【0079】【共重合体粒子の調製方法】本発明に係る共重合体の調製法に、乳化重合法又は懸濁重合法を採用する場合には、通常、得られる共重合体は粒子である。このような場合、共重合反応終了時には、反応系は、通常、共重合体粒子を分散相として、水を連続相として含む、エマルジョン、ラテックス又はサスペンションの特徴を有する水系分散性組成物となっている。この水系分散性組成物を主成分として、必要に応じ、他の成分を添加することにより、粘着剤水系組成物を調製することができる。

【0080】本発明に係る共重合体粒子の調製方法には、一般的には、上記した通り、乳化重合法又は懸濁重合法が採用されるが、所望する粒子の特性(層構造、非中空構造、中空構造、形態、粒度、粒度分布、単一態様性/多態様性等)を実質的に実現できる手段であれば特に制限されない。

【0081】【乳化重合法】本発明に係る共重合体の調製法に、乳化重合法を採用する場合には、反応系は、水、上記したモノエチレン性不飽和単量体系(A)混合液、界面活性剤、連鎖移動剤(重合度調節剤)、ラジカル重合開始剤等を含む。

【0082】【乳化重合法において用いる界面活性剤】乳化重合法において用いる界面活性剤は、水系連続相中に、単量体を含む分散相を、反応中に実質的に持続的に安定して均一に形成するものであれば、特に制限されない。乳化重合法において用いる界面活性剤としては、通常の乳化重合に用いられる公知の界面活性剤を、単独で又は混合して、好適に使用することができる。

【0083】ある好ましい態様においては、アニオン系界面活性剤及び又はアニオン系界面活性剤をノニオン系界面活性剤と混合して用いる。このような好ましい態様においては、界面活性剤の使用量は、単量体混合物を基準として、0.01乃至10重量%の範囲が好適である。以下に、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤の具体例を列挙するが、これらは、単独で又は組み合わせ、好適に使用することができる。

【0084】(1) アニオン系界面活性剤

本発明に係る水系分散液の製造方法において用いるアニオン系界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS、SDS)、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムジアルキルスルホコ

ハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、tert-オクチルフェノキシエチルポリマー(40)-エトキシエチル硫酸ナトリウム塩、脂肪酸石鹼、ロジン酸石鹼、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルアリールスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸塩等が挙げられ、これらは単独で又は混合して用いることができる。

【0085】(2) ノニオン系界面活性剤

本発明に係る水系分散液の製造方法において用いるノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、tert-オクチルフェノキシエチルポリマー(39)-エトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリマー(40)-エトキシエタノール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア

【0086】(3) カチオン系界面活性剤

本発明に係る水系分散液の製造方法において用いるカチオン性界面活性剤の具体例としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられ、これらは単独で又は混合して用いることができる。

【0087】〔乳化重合法において用いる界面活性剤の使用量〕乳化重合法において用いる界面活性剤の使用量は、反応系において実質的にミセルを形成する量、あるいは、水系連続相中に、単量体を含む分散相を、実質的に持続的に安定して均一に形成する量であれば特に制限されない。一般的には、界面活性剤の種類や濃度は、界面活性剤特有のCMC(臨界ミセル形成濃度)値や、HLB(親水性疎水性バランス)値を考慮しつつ、所望する粒子の特性(層構造、中空構造、形態、粒度、粒度分布、単一態様性/多態様性等)を実質的に実現できる条件を適宜選択する。

【0088】ある態様においては、前記界面活性剤の使用量は、反応系に供給した単量体全部の合計重量を基準として、0.01乃至10重量%を使用することができる。このような態様においては、界面活性剤使用量を、0.01重量%以下に減少させていくと、重合安定性が低下し、重合中にゲル化しやすい傾向がみられる。

【0089】一方、界面活性剤使用量を、10重量%以上に増加させていくと、被膜を形成した際の被膜の耐水性が低下していく傾向がみられる。また、過硫酸塩系重

合開始剤を使用する別の態様においては、前記界面活性剤の使用量は、反応系に存在する単量体全部の合計重量を基準として、0乃至2重量%使用することができる。

【0090】〔多段階継続的重合における界面活性剤の使用量〕ある段階に先行する前の段階において重合した共重合粒子を種ポリマーとして、多段階継続的重合を行なうこともできる。多段階継続的重合における界面活性剤の使用量については、過硫酸塩系重合開始剤を使用する、ある態様においては、界面活性剤の使用量は、重合の第1段階において供給された単量体全部の合計重量を基準として、0乃至2.0重量%であればよい。

【0091】界面活性剤の使用量を低レベルに維持しながら乳化重合を行なうことにより、ポリマー生成の継続的段階は、最も新しく形成されたポリマーを、先行の段階で生成して得た現存する分散ポリマー粒子上に堆積することができる。ここで、「界面活性剤の使用量を低レベルに維持しながら乳化重合を行なう」とは、一般的に、その段階の反応系において、界面活性剤の使用量をCMC値に相当する量よりも低く保つことを意味する。

【0092】このような「界面活性剤の使用量を低レベルに維持しながら乳化重合を行なう」という条件の限定は、一般的には好ましいものであつて、かつ、単一態様性生成物を得るためのものであるとはいふものの、ある態様の反応系においては、CMC値に相当する量以上の量の界面活性剤を用いたとしても、好ましい性質を有する又は過剰でない数量の分散ミセル又は粒状体の生成を伴うことが見い出されている。

【0093】このような「界面活性剤の使用量を低レベルに維持しながら乳化重合を行なう」という条件の限定は、多段階継続的重合の各段階において、ミセルの数を制御し、その結果、前の段階において生成した粒状体又はミセルの上に、その段階において生成するポリマーを堆積させるという効果をもたらす。

【0094】〔重合温度〕本発明に係る水系分散液の製造方法において採用する重合温度は、重合反応速度を実質的に十分に維持できれば、特に制限されない。重合温度は、使用する単量体の種類、重合開始剤の種類等を勘案して設定し、一般的には、約10乃至約100℃の温度範囲が好ましく、約30乃至約90℃の温度範囲がより好ましい。

【0095】各種重合開始剤に好適な重合温度は、例えば、化学モノグラフ第15巻・高分子合成の化学(大津隆行著、化学同人、京都、1968年)63頁・表3-2「開始剤の分類」に記載されており、本発明に係る水系分散液の製造方法においても、このような条件を好適に採用することができる。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0096】過硫酸塩系重合開始剤を使用する場合は、一般的に、約60乃至約90℃の温度範囲が好ましい。

酸化還元系重合開始剤を使用する場合は、一般的に、約30乃至約70℃の温度範囲が好ましく、約30乃至約60℃の温度範囲がより好ましく、約30乃至約45℃の温度範囲がさらに好ましい。

【0097】〔重合開始剤の種類〕本発明に係る水系分散液の製造方法において使用する重合開始剤の具体例としては、過酸化水素、過酸化第3ブチル、過硫酸アンモニウム、過硫酸アルカリ金属（金属；ナトリウム、カリウム又はリチウム）の過硫酸塩類、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物類、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド等の有機過酸化物類等の、乳化重合において一般的に用いられる水溶性遊離基開始剤が挙げられ、これらは単独又は混合物として使用することができる。

【0098】これらの中では、一般的に、過硫酸アルカリ金属（金属；ナトリウム、カリウム又はリチウム）の過硫酸塩類が、特に、好適に使用される。前記重合開始剤の他の具体例としては、前記重合開始剤と共に還元剤を用いることにより酸化還元系を形成する酸化還元（レドックス）重合開始剤が挙げられる。

【0099】前記還元剤としては、メタ重亜硫酸、ヒドロ亜硫酸、次亜硫酸アルカリ金属等の亜硫酸の塩類（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等）、重亜硫酸やその塩類（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等）、スルホキシル酸ホルムアルデヒドナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸やその塩類（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等）、鉄イオン等の金属イオン、ロンガリット等が挙げられ、これらは単独又は混合物として使用することができる。

【0100】本発明に係る水系分散液の製造方法においては、例えば、化学モノグラフ第15巻・高分子合成の化学（天津隆行著、化学同人、京都、1968年）62～72頁・「ラジカル重合の開始剤」の項に列挙されているものも、単独又は混合物として好適に使用することができる。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0101】〔重合開始剤の添加方式〕重合開始剤の添加方式は、一括添加でも、連続添加でもよい。

〔重合開始剤の使用量〕本発明に係る水系分散液の製造方法において用いる重合開始剤の使用量は、反応速度が実質的に確保できる量であれば特に制限されない。一般的には、重合開始剤の使用量は、供給する単量体の合計重量100重量部に対して、0.01乃至4重量部の範囲が好ましい。また、酸化還元（レドックス）系において用いる還元剤の使用量は、やはり、供給する単量体の合計重量100重量部に対して、0.01乃至4重量部の範囲が好ましい。

【0102】〔連鎖移動剤〕本発明に係る水系分散液の

製造方法においては、必要に応じてメルカプタン類等の連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤の具体例としては、第2ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール等のような低級アルキルメルカプタン類を包含するメルカプタン類、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられ、これらは単独で又は組み合わせて使用することができる。連鎖移動剤の使用量を制御することにより、生成する共重合体のトルエン不溶解分を任意に調整することができる。

【0103】〔重合調節剤〕必要に応じ、反応系に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム等のpH調節剤等の重合調節剤を添加することもできる。本発明に係る共重合体について、以下に、詳細に説明する。

【0104】〔共重合体のガラス転移温度（T_g）〕

(1) 共重合体のT_g

本発明に係る重合体のT_gは、-40乃至-65℃である好ましい。このT_gが、-40℃以上の場合には、低温時における接着力が低下する傾向がみられる。このT_gが、-65℃未満の場合は、凝集力が低下する傾向がみられる。

【0105】(2) フォックスの式

特定の単量体組成を有する重合体のT_gは、フォックス（Fox）の式により計算により求めることができる。ここで、フォックスの式とは、共重合体を形成する個々の単量体について、その単量体の単独重合体のT_gに基づいて、共重合体のT_gを算出するためのものであり、その詳細は、ブルテン・オブ・ザ・アメリカン・フィジカル・ソサエティー、シリーズ2（Bulletin of the American Physical Society, Series 2）1巻・3号・123頁（1956年）に記載されている。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0106】(3) エチレン性不飽和単量体についてのT_gのデータ

フォックスの式による共重合体のT_gを評価するための基礎となる各種エチレン性不飽和単量体についてのT_gは、例えば、新高分子文庫・第7巻・塗料用合成樹脂入門（北岡協三著、高分子刊行会、京都、1974年）168～169頁の表10-2（塗料用アクリル樹脂の主な原料単量体）に記載されている数値を採用することができる。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0107】〔共重合体の重量平均分子量〕本発明の共重合体の重量平均分子量は、一般的には、約3,000,000乃至約100,000程度であり、連鎖移動

剤を使用する場合は約100,000以下である。重合の過程において架橋が生じる場合には、ポリマーの分子量は顕著に増加し得る。例えば、約500,000乃至約20,000程度の相対的に低い重量平均分子量を所望するある態様においては、モノエチレンの不飽和モノマーの使用量を抑制し、かつ、そのかわりに連鎖移動剤を0.05乃至2%以上用いる。

【0108】〔共重合体のトルエン不溶解分〕共重合体のトルエン不溶解分は、30乃至70%が好ましく、40乃至55%がより好ましい。30%未満では凝集力が低下する傾向がみられ、70%を超えると接着力が低下する傾向がみられる。

【0109】〔粒子径〕本発明の共重合体粒子の平均直径は、実質的に組成物の系が継続的に安定して均一であり、実質的に貯蔵安定性と作業性が十分に確保されれば特に制限されない。

【コアポリマー／シェルポリマーの重量比】本発明の共重合体粒子が、コア／シェル型粒子である場合は、コアポリマー／シェルポリマーの重量比は、所望するコア／シェル構造を実質的に確保できるものであれば特に制限されない。一般的には、コアポリマー／シェルポリマーの重量比は、5対9.5乃至90対10であることが好ましい。

【0110】〔添加剤〕本発明の共重合体及び水系粘着剤組成物には、必要に応じて、通常のポリマーエマルジョン組成物において使用される添加剤を添加することができる。添加剤の具体例としては、例えば、粘着付与剤、架橋剤、消泡剤、分散剤、増粘剤、顔料、顔料分散剤、浴剤、造膜補助剤、有機溶剤、可塑剤、防腐剤、防菌剤、防錆剤、チクソ剤（チクソトロピー又は揺変性を抑制する添加剤）等、が挙げられ、これらは単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0111】(1) 粘着付与剤

本発明の共重合体及び水系粘着剤組成物に使用することができる粘着付与剤は、実質的に粘着付与の機能を発揮できるのであれば特に制限されない。本発明の共重合体及び水系粘着剤組成物に使用することができる粘着付与剤の具体例としては、例えば、天然又は重合ロジン、変性ロジン、メチルエステル、グリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル、トリエチレングリコールエステル及びそれらの水素添加に代表されるロジン系粘着付与樹脂、また α -ピネン、 β -ピネン、カンフェル、ジペンテン、テルペンフェノールに代表されるテルペン系粘着付与樹脂、またC5（炭素原子数5）留分を主成分とする脂肪族系、C9（炭素原子数9）留分を主成分とする芳香族系及びそれらの共重合系、脂環族系に代表される石油系粘着付与樹脂、タールナフサ留分のステレン類、インデン類、クマロン、その他ジシクロペンタジエン等を含有しているクマロンインデン系粘着付与樹脂、p-tert-ブチルフェノールとアセチレンの縮合物に

代表されるアルキルフェノール系粘着付与樹脂、o-キシレン、p-キシレン、m-キシレンをホルマリンと反応させたキシレン系粘着付与樹脂等が挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0112】(2) 架橋剤

本発明の共重合体及び水系粘着剤組成物に使用することができる架橋剤は、実質的に架橋の機能を発揮できるのであれば特に制限されない。本発明の共重合体及び水系粘着剤組成物に使用することができる架橋剤は、例えば、官能基含有単量体と架橋反応するものが好適に使用することができる。本発明の共重合体及び水系粘着剤組成物に使用することができる架橋剤の具体例としては、例えば、イソシアネート化合物、メラミン化合物、エポキシ化合物、金属化合物、アジリジニル化合物等の官能基含有単量体と架橋反応するものが挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。架橋剤は、要求される粘着特性に適合したものが、適宜、選択される。

【0113】〔本発明の水系粘着剤組成物に適した被着体（下地、基質、基材）〕本発明の共重合体及び水系粘着剤組成物は、低温で、湿潤又は結露した状態であり、極性又は非極性である被着体（下地、基質、基材）表面に、低荷重で、優れた接着性を発現する。

【0114】本発明の共重合体及び水系粘着剤組成物は、例えば、冷凍庫から室温中に取り出した冷凍食品包装体の表面の場合のように、低温で、湿潤又は結露した状態であり、極性（例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンの場合等）又は非極性（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンの場合等）である被着体（下地、基質、基材）表面に、低荷重で優れた接着性を発現する。

【0115】本発明の共重合体及び水系粘着剤組成物を使用した粘着材は、低温で、湿潤又は結露した状態であり、極性又は非極性である被着体（下地、基質、基材）表面に、低い荷重を負荷するだけで、粘着特性（接着の際の粘着しやすさの指標。小さな圧力・短い時間で、いかに大きな粘着力を得られるかの指標。）、耐剥離特性（接着後の粘着力の指標。即、粘着面に対して垂直方向の引き離そうとする力に抵抗する結合力の指標。）及び耐剪断力特性（接着後の凝集力の指標。即、粘着面に対して平行の引きちぎろうとする力に抵抗する接着後の凝集力の指標。）のバランスが良い優れた接着性能を有する。本発明の共重合体及び水系粘着剤組成物は、例えば、木材、紙、合成樹脂、ガラス、金属、陶磁器、石膏、又は皮革等のあらゆる下地の表面にも、低温で、湿潤状態又は結露状態の条件下で、低荷重で、優れた接着性を発現し得る。

【0116】〔本発明に係る接着剤組成物の用途〕本発明の粘着剤組成物を用いた粘着材の具体例としては、例えば、以下のものがあげられる。以下で用いる「剥離

材」なる語は、粘着層を使用に至るまで保護すると共に、使用直前に粘着層から容易に剥離して、粘着層を露出することができる機能を有する、例えば、シリコーン処理やPTFEラミネート処理を施したシート（紙、布、フィルム、テープ等を包含する。）を意味する。

【0117】(1) ラベル類

本発明の共重合体又は水系粘着剤組成物を、剥離材上に塗工することにより接着層を形成し、必要に応じて乾燥して水分や有機溶媒等を除去し、支持体（上質紙、アート紙、コート紙、感熱紙等の紙基材、ポリエステル、ポリプロピレン、塩化ビニル等のフィルム基材、ウレタン、アクリルなどのフォーム基材等）の片面に転写することにより、粘着シートや粘着ラベル類を製造することができる。

【0118】(2) 片面又は両面粘着テープ

本発明の共重合体又は水系粘着剤組成物を、支持体（例えば、レーヨン、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン等の織布・不織布・寒冷紗・フィルム等）に、片面塗工又は両面塗工して、片面又は両面に粘着層を形成し、この粘着層に、剥離紙シートを貼り合わせることで、片面又は両面粘着テープが製造することができる。また、剥離紙シートに、片面塗工又は両面塗工して、片面又は両面に粘着層を形成し、この粘着層を、さらに剥離紙・剥離フィルムを貼り合わせることで、片面又は両面の粘着剤転写テープが製造することができる。

【0119】本出願明細書において、実施例、製造例及び態様は、本出願に係る発明の内容の理解を支援するためのものであって、その記載によって、本発明がなんら限定される性質のものではない。本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例及び比較例を挙げて説明する。以下の記述の中で用いる「部」及び「%」は、特に説明のない限り、それぞれ、「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0120】

【実施例】以下本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、例中の部とは重量部を、%とは重量%をそれぞれ表す。

実施例1～14

窒素導入管、攪拌機を設置した温度調節可能な反応器に蒸留水96部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.2部、過硫酸カリウム1.0部を仕込み窒素気流下で70℃まで昇温した後、表-1からなる単量体混合物をドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.8部、蒸留水68部に乳化分散させた単量体乳化物を3時間で連続的に添加しさらに80℃で3時間反応を継続し重合を完結させた後冷却しアンモニア水にてpHを7乃至7.5に調整後、金網等で濾過を行った、アクリル系水性共重合体を得た。このアクリル系水性共重合体の不揮発分、トルエン不溶解分、ガラス転移温度を以下に示す方法で測定し

た。測定結果を表-1に示す。

【0121】[不揮発分] 不揮発分[%]は、アクリル系水性共重合体約2gをシャーレに移して精秤し、105℃で3時間乾燥後再び精秤し、次式により算出した。

$$\text{不揮発分}[\%] = (A - B) / A \times 100$$

ここで、Aは乾燥前の重量であり、B:105℃で3時間乾燥した後の重量である。

【0122】[トルエン不溶解分] トルエン不溶解分

[%]は、30℃で減圧乾燥したアクリル系水性共重合体を秤量し、秤量後この重合体1g当たり、トルエン200ml加え、30℃で24時間浸漬後、ガラスフィルター（3号）で濾別し、次式により算出した。トルエン不溶解分[%] = (C - D) / C × 100 ここで、Cは30℃で減圧乾燥したアクリル系水性共重合体の重量であり、Dはガラスフィルター（3号）で濾別された共重合体重量である。

【ガラス転移温度】示差走査熱量計を用いて測定した。

【0123】比較例1～9

製造例1と同様の装置で蒸留水96部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.2部、過硫酸カリウム1.0部を仕込み窒素気流下で70℃まで昇温した後、表-2からなるアクリル系単量体混合物をドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.8部、蒸留水68部に乳化分散させた単量体乳化物を3時間で連続的に添加しさらに80℃で3時間反応を継続し重合を完結させた後冷却しアンモニア水にてpHを7乃至7.5に調整後、金網等で濾過を行った、アクリル系水性共重合体を得た。

【0124】このアクリル系水性共重合体を実施例と同様に不揮発分、トルエン不溶解分、ガラス転移温度を測定した。測定結果を表-2に示す。上記実施例及び比較例で得られたアクリル系水性共重合体をプライマルASE-60（増粘剤：日本アクリル社製）を少量添加し約5000cpsまで増粘した。これを剥離紙に乾燥重量で約20g/m²となる様に塗工し、100℃で3分乾燥させた後、上質紙に転写させ粘着物性測定用試料を作成した。

【0125】物性測定は以下の方法により行った。

【物性測定】

(1) 初期タック力

上部水平面にポリエチレン板の被着体を取り付けた分銅（50g刻み）と、ループ状にした幅25mm、長さ250mmの試験片を0℃の雰囲気下で接着面積25mm×25mm、荷重10gで3秒間圧着した後、直ちに上方に引き上げ20秒以上接着を保持できる最大の分銅の重量を初期接着力とした。

【0126】(2) 接着力

幅25mm、長さ150mmの試験片を20℃の雰囲気下において50g重量のゴムロールを用いて、厚み5mm×幅50mm×長さ125mmのステンレス板にポリエチレン、ポリ塩化ビニルのラップフィルムを巻いたラ

ップ表面に300mm/分の速さで圧着し、この接着サンプルの180度ピーリング強度を圧着後30分間、0℃の雰囲気下におき、テンシロン型引っ張り試験機を用いて0℃の雰囲気中で荷重スピード300mm/分で測定した。

【0127】(3) 結露面接着力

厚み5mm×幅50mm×長さ125mmのステンレス板にポリエチレン、ポリ塩化ビニルのラップフィルムを巻いた板を-20℃の恒温槽の中に3時間以上放置した後、20℃×65%RHの室内に取り出し、60秒間結露させた後、直ちに試験片を50grのロールを用いてラップ表面に300mm/分の速さで圧着し、60秒後に剥離速度300mm/分で測定した。

【0128】(4) 凝集力

幅25mm、長さ150mmの試験片を20℃の雰囲気下において2kg重量のゴムロールを用いてステンレス鋼板(SUS304)に接着面積が25mm×25mmになる様に圧着した接着サンプルを圧着30分後に70℃の雰囲気中に垂直に吊し、試験片の下端に1kgの分銅を掛け静置させ分銅が落下するまでの時間を測定した。

【0129】(5) 糊染み込み

表-1 実施例

実施例	アクリル単量体								特性		
	ZEHA	nBA	St	HEMA	AA	t-DM	IPA	SMS	Tg (℃)	共重合体濃度	ゲル含率
1		177	17	4	2	0.1	3		-45	55.0	48.5
2		194		4	2	0.1	3		-50	55.0	52.2
3	120	68	6	4	2	0.1	3		-60	55.1	53.0
4	120	68	6	4	2	0.1	0.01		-60	55.1	41.1
5	120	68	6	4	2	0.1	3		-60	54.9	39.6
6	120	68	6	4	2	0.1	5		-60	55.0	37.8
7	120	68	6	4	2	0.1		0.1	-60	55.2	51.9
8	120	68	6	4	2	0.1		5	-60	55.1	48.2
9	120	68	6	4	2	0.1		10	-60	55.1	40.4
10	120	68	6	4	2	0.1	3	5	-60	55.0	40.8

* 幅200mm、長さ200mmの試験片に5kg/cm²の圧力を掛けたまま、40℃-85%RHの恒温恒湿度下に72時間放置後目視にて観察した。その測定結果を表-3に示す。表-1又は2中の略号は、以下の内容を意味する。

2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

nBA: n-ブチルアクリレート

St: スチレン

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタアクリレート

AA: アクリル酸

t-DM: t-ドデシルメルカプタン

IPA: i-プロピルアルコール

SMS: メタクリルスルホン酸ナトリウム

【0130】表-3中の略号は以下の内容を意味する。

PE: ポリエチレンラップフィルム (三菱油化(株)製、ユカラップF-61A)

PVC: ポリ塩化ビニルラップフィルム (三井東圧化学(株)製、ハイラップCMA)

初期タック力、接着力の単位は、[g/25mm²]である。

【0131】

* 【表1】

表-1 実施例(続き)

実施例	アクリル単量体								特性		
	ZEHA	nBA	St	HEMA	AA	t-DM	IPA	SMS	Tg (°C)	共重合体濃度	ゲル含率
11	120	68	6	4	2	0.1	0.01	5	-60	54.9	47.2
12	120	68	6	4	2	0.15	3		-60	55.0	31.2
13	120	68	6	4	2	0.05	3		-60	55.1	69.4

【0133】

* * 【表3】

表-1 実施例(続き)

実施例	アクリル単量体								特性		
	ZEHA	nBA	St	HEMA	AA	t-DM	第2アクリルアルコール	SMS	Tg (°C)	共重合体濃度	ゲル含率
14	120	68	6	4	2	0.1	3		-60	54.9	55.4

【0134】

※ ※ 【表4】

表-2 比較例

比較例	アクリル単量体								特性		
	ZEHA	nBA	St	HEMA	AA	t-DM	IPA	SMS	Tg (°C)	共重合体濃度	ゲル含率
1		134	60	4	2	0.1	3		-20	55.2	52.1
2	194			4	2	0.1	3		-68	55.2	58.0
3	120	68	6	4	2	0.1	0		-60	55.2	61.8
4	120	68	6	4	2	0.1	6		-60	54.9	40.2
5	120	68	6	4	2	0.1		0	-60	54.9	55.3
6	120	68	6	4	2	0.1		12	-60	55.0	41.5
7	120	68	6	4	2	0.1	3		-60	55.1	20.8
8	120	68	6	4	2	0.1	3		-60	55.0	81.4

【0135】

【表5】

31
表-2 比較例(続き)

実施例	アクリル単量体								特性		
	ZEHA	nBA	St	HEMA	AA	t-DM	n-ヘキサノール	SMS	Tg (°C)	共重合体濃度	ゲル含率
9	120	68	6	4	2	0.1	3		-60	55.3	25.8

【0136】

10【表6】

表-3 SMC-IPC評価表(実施例)

実施例	初期 タック力	接着力				凝集 力 (時)	糊染み	総合評価
		非結露面		結露面				
		P E	PVC	P E	PVC			
1	900	930	1280	450	500	24 〃	○	○
2	1050	980	1300	530	600	24 〃	○	○
3	1100	960	1300	550	600	24 〃	○	○
4	1100	970	1210	400	460	24 〃	○	○
5	1100	960	1290	590	660	24 〃	○	○
6	1050	960	1280	590	660	24	○	○
7	900	880	1290	430	600	24 〃	○	○
8	950	880	1350	430	630	24 〃	○	○
9	950	900	1400	440	670	24 〃	○	○
10	1050	960	1320	520	610	24 〃	○	○

【0137】

【表7】

表-3 SMC-IPC評価表(実施例)(続き)

実施例	初期 タック力	接着力				凝集 力 (時)	糊染み	総合評価
		非結露面		結露面				
		PE	PVC	PE	PVC			
11	1000	960	1280	430	590	24 〃	○	○
12	950	890	1170	480	520	24 〃	○	○
13	1050	920	1210	580	620	24	○	○
14	1050	940	1210	520	580	24 〃	○	○

【0138】

* * 【表8】

表-3 SMC-IPC評価表(比較例)

比較例	初期 タック力	接着力				凝集 力 (時)	糊染み	総合評価
		非結露面		結露面				
		PE	PVC	PE	PVC			
1	0	20	50	10	30	24 〃	○	×
2	1100	910	1130	490	630	1.4	○	×
3	1100	880	1090	30	10	24 〃	○	×
4	1100	900	1100	480	680	0.3	×	×
5	1000	880	1010	20	40	24 〃	○	×
6	50	30	1010	20	600	24	○	×
7	1100	870	1100	470	690	0.2	○	×
8	0	100	150	0	0	24 〃	×	×
9	900	920	1120	440	670	1.8	△	×

【0139】

【発明の効果】本発明によれば、粘着剤において従来技術では達成されなかったポリエチレン等の非極性への接着力及びポリエチレン、ポリ塩化ビニル等を原料としたラップフィルムでの結露又は湿潤した表面への低加重での転着による接着性、及び凝集力に優れた粘着剤が達成される。

【0140】即ち、本発明の範囲外である比較例1、比較例8は凝集力、糊染み込みは良好であるが、初期タック力、接着力、結露面接着力に関しては著しく劣り、比較例2、比較例4、比較例7は初期タック力、接着力、結露面接着力は良好であるが、凝集力及び／又、糊染み込みが劣る。又、比較例3、比較例5は初期タック力、接着力、凝集力、糊染み込みは良好であるが、結露面接

着力は著しく劣り、比較例 6 は、ポリ塩化ビニルを原料としたラップフィルムへの、接着力、凝集力、糊染み込みは良好であるが、ポリエチレンを原料としたラップフィルムへの接着力及び初期タック力が著しく劣る。更に比較例 9 では、初期タック力、接着力は良好であるが、結露面接着力、凝集力等が著しく劣り満足できるものではない。これに対して実施例 1 ～実施例 14 はすべての*

* 接着性能に優れている。従って、本発明の粘着剤を使用すれば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等を原料としたラップフィルムが結露又は湿润した面への低加重での転着による接着性、凝集力に優れた粘着ラベル、粘着テープの製造を可能にし、従来粘着剤が使用不能であった分野にも用途拡大が可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 0 9 J 141/00

識別記号 庁内整理番号
J D F

F I
C 0 9 J 141/00

技術表示箇所
J D F